

⑫公表特許公報(A)

平2-500918

⑤Int.Cl.⁵C 08 L 101/00
C 08 F 38/02
C 08 G 61/12

識別記号

LSY
MPU
NLJ

府内整理番号

7445-4J
8416-4J
8215-4J※

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

⑬公表 平成2年(1990)3月29日

(全17頁)

④発明の名称 分散性固体としての固有導電性ポリマー、その製法及び用途

②特 願 昭63-507575

⑮翻訳文提出日 平1(1989)5月6日

⑯⑰出 願 昭63(1988)9月2日

⑯国際出願 PCT/EP88/00798

優先権主張 ③1987年9月4日④西ドイツ(DE)⑤P3729566,7

⑯国際公開番号 WO89/02155

⑦発明者 ベスリング、ベルンハルト 西ドイツ 2072 バルクテハイデ、アルテ ラントシュトラーセ
73

⑯国際公開日 平1(1989)3月9日

⑧出願人 ツイツバーリング ケスラー
ウント コー (ゲーエムベー
バー ウント コー)

西ドイツ 2070 アーレンスブルク、コルンカンプ 50

⑨代理人 弁理士 加藤 朝道

⑩指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), I T
(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1. BET測定法による比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ より大で、平均粒径(重量基準) $500\mu\text{m}$ 未満の1次粒子の分散性固体の形で存在する固有導電性ポリマー粉体。

2. 請求項第1項記載のポリマー粉体であって、(ポリ)共役π-電子系の有機ポリマーまたはその誘導体を含むポリマー粉体。

3. 請求項第2項記載のポリマー粉体であって、ポリマーはポリジアセチレン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリインチアナフテン、ポリヘテロアリレンビニレン(この場合、ヘテロアリレン基がチオフェン、ピロールである)、ポリ-ρ-フェニレン、ポリフェニレン-サルファイド、ポリベリナフタ⁴ン(P₄N)、ポリフタロシアニンからなる群から選択されるものであるポリマー粉体。

4. ポリマーはその乾燥状態において少なくとも90%の純度を有することを特徴とする請求項第1~3項のいずれかに記載のポリマー粉体。

5. 導電性ポリマーは酸化または陽イオン化(protonisation)により可逆的にドーピングされる形で存在することを特徴とする請求項第1~4項のいずれかに記載のポリマー粉体。

子附加

6. ポリマーは重合度が1000より大きな対イオンを含まないことを特徴とする請求項第1~5項のいずれかに記載のポリマー(粉体)。

7. 請求項第1~6項のいずれかに記載の固有導電性ポリマーの製造方法であって、重合反応が溶媒中で行われ、この際該当するモノマーが溶液またはコロイド分散液中に存在し、しかも生成するポリマーは不溶性であり、反応混合物の温度は反応開始温度よりも5℃より高くならないように冷却により調節することを特徴とする製造方法。

8. 該反応温度は反応開始温度よりも2℃より高くならないことを特徴とする請求項第7項記載の製造方法。

9. 重合は5℃以下の温度で行われることを特徴とする請求項第7又は8項に記載の製造方法。

10. 溶液または分散液中のモノマー濃度が常に20重量%を超えないようにして重合が行われることを特徴とする請求項第7~9項のいずれかに記載の製造方法。

11. 重合が不活性ガス雰囲気下で行われることを特徴とする請求項第7~10項のいずれかに記載の製造方法。

12. 反応混合物の電気化学的電位が780mVより低く維持されることを特徴とする請求項第7~11項のいずれかに記載の製造方法。

特表平2-500918(2)

13. 乳化剤および／または分散剤がモノマー分散液作成のため添加されることを特徴とする請求項第7～12項のいずれかに記載の製造方法。
14. モノマーの溶液または分散液の粘度が重合反応開始前に 0.9 mPa sec より大であることを特徴とする請求項第7～13項のいずれかに記載の製造方法。
15. モノマーの溶液または分散液の粘度の調節は、反応媒体に可溶でかつ粘度を増大させる有機物質を添加して行なうことを特徴とする請求項第14項記載の製造方法。
16. 反応媒体の粘度はその温度を充分低い値に調節することにより制御されることを特徴とする請求項第14又は15項に記載の製造方法。
17. 重合反応終了後ポリマー懸濁液または分散液が 100°C より高い温度まで加熱され、この後処理は必要な場合は密閉容器中加圧下に行なわれることを特徴とする請求項第7～16項のいずれかに記載の製造方法。
18. 請求項第7～16項のいずれかに記載の製造方法であって、ポリマー粉体は酸化若しくは還元によるか、又は既若しくはアルカリの処理により導電性又は非導電性酸化ないしは ^{陽子付加}イオン化 (protonisation) 状態の間で可逆的に変換可能であって、この場合、表面積と第1次粒子の粒径が著しく変化しないことを特徴とする製造方法。
19. 空気を除去して高温下で粉体をプレスして導電性成形部品を製造するための請求項第1～6項のいずれかに記載のポリマー粉体の使用。
20. 粉体または予備成形体を静水圧加圧 (isostatic pressure) することを特徴とする請求項第19項記載の使用。
21. 固有導電性ポリマー粉体を非導電性マトリックスポリマーおよび／または、マトリックスポリマーを重合により生成させる、重合可能なモノマーおよび／またはプレポリマーと混合することによりポリマーブレンドを製造するための請求項第1～6項のいずれかに記載のポリマー粉体の使用。
22. 熱可塑性マトリックスポリマーが混合されることを特徴とする請求項第21項記載の使用。
23. 固有導電性ポリマー粉体と重合可能なモノマーおよび／またはプレポリマーの混合物を重合して直接所望の成形体に変換することを特徴とする請求項第21項記載の使用。
24. 熱可塑性マトリックスポリマーを使用しないことを特徴とする請求項第23項記載の使用。
25. 固有導電性ポリマーと重合可能なモノマーおよび／またはプレポリマーとの混合物がラッカー（溶剤を含んでもよい）の形で存在していることを特徴とする請求項第23又は24項に記載の使用。

明細書

発明の名称

分散性固体としての固有導電性ポリマー、その製法及び用途

定義 - 用語の説明

平均的な当業者に一般的に使用されていない若干の用語を使用している。従って用語の定義と説明を以下の序文の項で説明する。

a) (固有、 intrinsically) 導電性ポリマー (ICP)

導電性ポリマーという語は (ポリ) 共役π-電子系 (例えば二重結合、芳香環、またはヘテロ芳香環、三重結合) をもつ有機ポリマーを言う。かかるポリマーの例としては次のものがあげられる：

ポリジアセチレン、ポリアセチレン (PAc)、
ポリビロール (PPy)、ポリアニリン (PAni)、
ポリチオフェン (PTh)、ポリイソチアナフテン (PITN)、ポリヘテロアリレンビニレン (PArV) (この場合ヘテロアリレン基は例えばチオフェン、フランビロールたりうる)、ポリ-ρ-フェニレン (P_pP)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリベリナフタレン (PPN)、ポリ

特表平2-500918 (3)

フタロシアニン (PPh₂) 等やこれらの誘導体 (側鎖または基が置換したモノマーから作製される)、これらの共重合体およびこれらの物理的混合物。これらのポリマーは種々の状態で存在し、それぞれは一般に (電気) 化学反応で互に可逆的に変換しうる化学式で記載される。この (電気) 化学的反応には、酸化、還元、酸／アルカリ反応、錯体形成反応 (complexing) 等がある。これらの反応は文献では屢々「ドーピング」または「補償」 (compensation) として公知である。これはバッテリー中の電気化学過程と類似していき帶電 (charging) および放電 (discharging) とみなされうる。この場合ある状態では導電率が非常に良好で例えば (純粹な形で) 1 s/cm 以上の導電率をもっており、かくてこのポリマーは固有導電性ポリマーと云うことができる。ICP のこれらの形は通常ポリラジカルカチオニック塩またはポリラジカルアニオニック塩と認められている。

現在の目的に適する化学構造をもつ合成された (固有) 導電性ポリマーの総説は Synthetic Metals, Issues 17, 18 and 19 (1987), 及び Synthetic Metals (印刷中), Proceedings of the ICSM'88 (Santa Fe) に紹介されている。

b) パーコレーション (Percolation)

他の性質が線状 (徐々) に変化している間にある臨

界点で系の性質が突然変化することを云う。即ちパーコレーションは連続する絶縁マトリックス中において導電相がある臨界濃度 (パーコレーションポイントまたはパーコレーション閾値と云う) になると 2 相系の導電率が突然増大することを云う。

c) 固有導電性ポリマー (ICP) の後重合処理

既に重合し、清浄化し乾燥し場合によっては未成形 (例えば粉体状) の原料 ICP の成形に必要な初期成形 (shaping treatment, 成形処理) または成形に必要な予備処理を行ない、使用可能な半完成製品、完成品に近いもの、または完成製品を作るための処理 (ないし工程) を後重合処理という。

d) ポリマープレンド

一部相溶性または非相溶性の有機ポリマーの巨視的に均一な混合物をポリマープレンドという。ポリマープレンドは常に 2 相または 3 相からなる。ポリマープレンドとは反対にポリマー・アロイ (polymer alloy) は相溶性ポリマー同志の単一相の混合物である。複合体 (composite) は組成物で、通常半完成製品またはかなりの完成製品であり、これらはポリマーと他のポリマーの混合物またはポリマーと非ポリマー物質の混合物であり、巨視的には均一な物質ではなく、そして屢々個々の成分からなる層状配置構造をとっている。成いは化合物は 1 つ以上のポリマーと 1 つ以上の非ポリ

マーの巨視的に均一な化合物を意味し必ずしも有機物とは限らない。

e) 第 1 次粒子

最小形態学的単位、即ち超分子構造単位 (ここでは ICP の超分子構造単位) であり、これは走査または透過電子顕微鏡で確認できるものである。

f) 第 2 次構造、第 3 次構造、凝縮体 (aggregate), 集合体 (agglomerate)

第 1 次粒子は集合して高次構造 (第 2 次構造、第 3 次構造) になる。凝縮体 (aggregate) とは第 1 次粒子が集めて生長し物質的 (material) 架橋により安定化したものである。集合体 (agglomerate) は第 1 次粒子が寄り集まり点状接觸しているものである。集合体はもとの物体に再度ばらばらにすることが可能で、この場合第 1 次粒子として分散する。凝縮体の場合は化学結合を破壊しない限り第 1 次粒子に分散することは不可能である。このような相異は顕料技術の分野 (Herbst / Hunger, "Industrielle organische Pigmente", VCH 1987 参照) で通常使用されているが ICP の形態を記載するためにここに導入した。なお本願発明者の以前発表した文献にはこれらの物質の構造 (形態) の詳細な知識が不足していたため集合体 (agglomerate) という言葉を無差別に用いていて、上記 2 つの語の相異を区別していない点に注意して戴き度い。

g) 溶解度

ポリマー全鎖のすべての側部が溶媒分子で囲まれる時、ポリマーが溶解し、これにより第 1 次粒子が通常膨潤する。また異なるポリマー鎖の鎖部分 (chain segment) と鎖部分の間の短かい範囲の間の (short range) 相互作用は生じていない。真のポリマー溶液はフィルターにより溶媒と分離することができないが、しかしポリマーは、微細な状態で存在している。

従来の技術

固有導電性ポリマーの市場への導入は固有導電性ポリマーの後重合処理に対する適切な方法を見出すことに大きく依存している。従来の 3 つの刊行物には固有導電性ポリマーが重合した後の処理の可能性について記載しており、また以下に記す 2 つの処理の相異に関する記載している。

1. 純固有導電性ポリマーの処理

西独特許 (DE-PS) 8421993 において、電気的導電性有機ポリマーおよび／または電気的有機導体から成形部品の製造法とこの製造を行なうための装置を記載している。この場合 40°C より高くかつ導電性ポリマーおよび／または有機導体の分解点より低い温度を使用し、不活性ガス雰囲気下で、圧力が少くとも 500 バールで導電性ポリマーを作製する。この製造法は良好な結果を与える、特に導電性ポリマーの特徴ある形態上の

特表平2-500918(4)

変化を与えるものである [B. Weßling and H. Volk, *Synthetic Metals* 15, 183 - 193 (1986); 16, 127 - 131 (1986); 18, 671 - 676 (1986) 参照]。しかし最終部品の均一性を更に上昇することがある種の用途を開拓するためには必要であり、製造コストを低下し、高品質の耐圧性物質を使用するため適切な処理をすることが必要である。

Stamm によるその後の研究 [*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 109, 259 (1984) 参照] ではこれに何ら新らしい解決を与えなかった。この場合酸性または還元されない（即ちドーピングされない）P_pP_dは高圧力下で酸素雰囲気のもとにノズルを通して押出し (squeeze)，固相押出方法（この後でドーピングを行なう）により繊維を製造した。Kreja の研究 [*Angew. Makromol. Chem.* 127, 33 (1984)] では、ドーピングされていない導電性ポリマーの圧縮性を記載していて、圧力処理後酸化剤処理した場合導電率は前に適用した圧力に依存していることを認めた。

上述した 2 つの研究は DE-PS 3421993 およびこれに引続く刊行物に記載された仮説を支持している。この仮説は導電性ポリマーはいかなる場合も高粘度であり、ポリマー液体または液体結晶に匹敵するレオロジーを示すということである。

既述の他の研究者による研究はいつもこのプロセス

を更に前進させる手引とはならない。

2. ポリマーブレンドの製造

DE-PS 3422816 および西獨特許公開 (DE-OS) 3729566.7 では固有導電性ポリマーを含むポリマーブレンドの製法を記載している。この製法を用いて熱可塑性ポリマーと導電性有機ポリマーの混合比を広範囲に変えてポリマーブレンドを製造することができる。しかしこの製法はなお、固有導電性ポリマーを含むポリマーブレンドの広範囲の製造を妨げるという欠点をもつ。特に熱可塑性ポリマーのみが分散に適するので、必ずしも最適な分散が行われないという事実があり、これは分散粒子の粒度や広範囲の粒度分布を示す点で裏付られる。また 8.6 (ca1/ca)^{1/2} より大きな溶解度パラメーターをもつマトリックスポリマーという限定条件があるため多くの用途が限定されるであろう。

さらに、既述の製造法には、時には非常に大きな粒子が導電性ポリマーのバーコレーション挙動の再現性を害するという欠点があった。PCL 中のポリアニリンのバーコレーション再現性 [B. Weßling, *Kunststoffe* 76, 930 - 936 (1986) 参照] は例えれば引続いて実質上同条件下で実験を行なっても悪く、バーコレーションポイントが 7.5 容量 % より高く、飽和点が 45 容量 % より上である。更に上記文献 (935 頁) には、粒子の約 40% は 0.5~1 μ またはそれ以上

の粒径の凝縮体であることが記載されている。しかし 45 容量 % より低い導電率の飽和点を得ることは従来技術では不可能である。

DE-PS 3422816 に記載されたポリマーブレンドの場合は、バーコレーションポイント未満での用途が見出されていて、この用途の 1 例として、例えばある種の透明性が必要な帯電防止剤やインジケーター（ディスプレイ）に応用されている。

しかし従来は固有導電性有機ポリマー分散液を製造し、これを非線形光学効果のため使用することは不可能であった。適切な純物質の単結晶を必要としたり、これら物質の配向性の薄いフィルム層を必要としたりしたし、或いは、有機溶剤中で非線形光学効果を示す有機物質を使用する試みやポリマーに溶解した有機物質を使用する試みが行なわれた。

文献によると、溶液または溶融物として処理容易といわれるポリマーブレンドまたは純粹な固有導電性ポリマーの製造に対して多数の提案が行なわれた。例えば次のものがある。

a) 重合した非導電性マトリックス中でまたはマトリックスポリマー溶液中で、固有導電性ポリマーの重合によってポリマーブレンドまたは複合体を製造した [西獨特許公開 3544957; 西獨特許公開 3409482; Skotheim, US Patent Application 448,115; M.

Paoli et al. *J. Polym. Sc.* 23 (6), 1987 (1985); 欧州特許公開 (EP-A) 160911; EP-A 191726; G. Street et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118, 187 (1985). ここでは p.145, 参照]。

これらの場合処理費用が高価で、それにも拘らず処理（加工）容易な高導電性ブレンドが製造できないという欠点がある。

b) 可溶性固有導電性ポリマーの完全な重合を行なった後でポリマーブレンドまたは複合体を製造する (K. Wynne et al. *Polym. Comm.* 26 (6), 162 (1985); EP-A 144600; DE-OS 3335738 参照]。この場合の欠点は溶剤を使用する処理工程であることと高濃度を使用する必要がありそれにも拘らず低導電率（例えば 10^{-8} S/cm ）であることである。

c) コポリマーまたは溶解性で溶融加工性のホモポリマーを製造する。加工適性があり特に可溶性のコポリマーかまたはこのような性質をもつその誘導（例えばアルキル基により置換された）ホモポリマーの何れかを選択して製造する。しかし出発物質の製造コストが高く、また重合工程のコストも高いため、不溶解性固有導電性ポリマーの製造法よりも優れるという利点はない (V. Porzio et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 117, 71 (1985); G. Street, loc. cit. p.142; G. Street et al. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1985,

特表平2-500918(5)

375. 参照】。

明かにガラス転移点をも有する可溶性固有導電性ポリマーの例として可溶性ポリチオフェンとこれらのコポリマーがあげられる [R. Eisenbaumer et al., *Synth. Met.* 18, 277 (1987) 参照]。これらは例えばポリビロールまたはポリアニリンと比較して加工が簡単であるとみとめられ、本質的に加工性が良いが、しかしこれらはポリマーブレンド中で非常に高いバーコレーションポイント（例えば10~15重量%より上）を示し、今日迄純物質として処理されるか、または溶解してポリマーブレンド中で処理されるかの何れかで、溶剤の存在しない状態で処理（加工）されることはない。主として非錯体、中性、非導電性の形で処理（加工）されている。

上述した通り b) および c) の製法の欠点として既にドーピング（酸化）された ICP の処理法を見出すことは今日迄不可能であり、かかる ICP の導電形のものを製造する反応は主に溶液または溶融による処理をした後でのみ行われた。DE-PS 8422316 の記載によると 2 相バーコレーション系は導電性ポリマーの分散後に得られるものであるが、特に 2 相ポリマーブレンドの製造の観点から微細な 1 次粒子製造の必要性が記載されている。しかしこのことは今だに達成されていない。

次の通りである。

- 微細粒子を得るには導電性ポリマー以外に不純物（担体）を使用する必要があるが、この不純物は非常に高価であり、かつ導電性ポリマーのみからなる純成形体の製造を不可能にする。
- 得られた粒子は担体物質粒子よりかなり大きく、約 10μm 程度である。
- 2 相ポリマー系では製造された粒子は希望する低いバーコレーションポイントを与えないし、また飽和導電率が低温度で得られない。

西独特許公開 3325893 では稀薄液中のビロールの酸化重合と導電性塩を用いる次の電気化学的帯電について記載している。電気化学的帯電の前には平均粒径は 0.2μm で、比表面積は 15m²/g であった。最終製品の粒径や表面積に関するデータもないし、純粋 PPy 成形品の加工性および成形品の性質に関するデータもない。またポリマーブレンド中でこの物を用いることは、その目的が、不明であり、またこのことは實際には不可能であった（下記参照）。

このようなポリマーブレンド（巨大分子化合物と微細ビロール重合体の導電性熱可塑性混合物）は西獨特許公開 3409462 の目的であるのは明白である。この理由は上述した微細ポリビロールは例えば重合および電気化学的帯電(charging)終了後に可塑性ポリマーと混

従来と異なる考え方は微細(fine)という語と関連していることを考慮する必要がある。このことは今日専門家の間に受け入れられているバーコレーション理論と関係がある。このバーコレーション理論 [B. Weßling, *Kunststoffe* 76, 930~936 (1986), Section 4 及びこれに記載されている引用文献を参照] によれば、できる限りの高次構造である第 2 次凝縮体(aggregate)を有するカーボンブラックはポリマーと混合した時、低いバーコレーションポイントと高い導電性を与える。従って導電性カーボンブラックに関する研究は、ポリマーと混合した場合 1 次粒子まではらばらにならないような複雑なカーボンブラック凝縮体構造の研究の方向へますます向っている。同様な考え方を用いて Hocker et al [EP-A 62211; EP-A 88830 参照] はポリマーブレンドに使用するための高次構造の PAc を合成した。そしてこのような微細繊維の ICP を合成すべきであるという示唆は今迄に幾々なされている。

多くの研究に於て、「微細(fine)」という語は数μm (ミクロン) の粒径との関連で使用される。DE-OS 307954 では例えば微細担体粒子を用いて製造した微細ポリビロール原料の製造が開示されている [これと同様の問題の解決が S. Jasne, *Synth. Met.* 15, 175 (1986) により見出された]。しかしこの方法の欠点は

合(incorporate) しないためである。このような理由でビロールは溶解したマトリックスポリマーまたはそれらのモノマーの存在下において、溶液または懸濁液中で重合するが、この場合 40~60 重量% のビロールの比率が好ましい。このようにして濃度と導電率の関係に関する詳細なデータなしに、10⁻⁷~10⁻¹ S/cm の導電率が得られる。PPy (ポリビロール) は粒度 0.1~10 μm の範囲で存在する。微細ポリビロールまたは他の固有導電性ポリマーを製造し、次にこれらからポリマーブレンドを作製する製造法は従来明白に見出されていなかった。このような製造法は DE-OS 8417942 に記載されている粒度 5~90 μm のポリチオフェンを使用した場合、明らかに実施することが不可能である。

各種の原料から得たこの種の微細ポリビロールのサンプルを試験した結果、それぞれの場合に粒度が小さいにも拘らずバーコレーションポイントが高く (25~30 重量% より大) で、飽和導電率が非常に低く (10⁻⁴ S/cm を超えることがなく)、飽和点が非常に高い (50~80 重量%) のものが作られることが判明した。これらの結果は 1986 年のプラスチック・フェア K86 "Aus der Forschung" (裏付け, KUX 8611d, 10.86) の BASF の刊行物をみると明白である。即ちこの 89 頁に微細ビロールのバーコレーションカーブを示した図が記載されている。この中でバーコレーションポイ

特表平2-500918(6)

トは30重量%であり、飽和点は60重量%、飽和導電率は $10^{-6} S/cm$ である。従ってこれら微細ポリビロールのサンプルは充分に分散性であるとは認められないし、また充分分散した状態にあったとも認められない。

Bjorklund 及び Liedberg は、Chem. Soc., Chemical Communications 1988の1293頁において、メチルセルローズ水溶液中のポリビロールの重合について記載している。これから得られた最終製品は常にかなりの比率のメチルセルローズを含有しており、大体においてポリビロールとメチルセルローズのポリマーブレンドと認めることができる。前述の刊行物の第1表はメチルセルローズ中に分散したポリビロールのバーコレーションカーブを再現している。これによると2相系のバーコレーションポイントはポリビロール約60~65部メチルセルローズモノマー単位30~35部の場合であり、導電率の飽和点はポリビロール93~94部、メチルセルローズモノマー単位6~7部の場合である。

我々は、反応溶液にポリビニルビロリドンとポリビニルアルコールを添加し、初期生成可能な微細ポリビロール粒子を安定化しようと企てて、水溶液系でコロイダルポリビロールを作製した。このコロイダルポリビロールは均一性が異常で非常に小さな粒径をもっている。不幸にもポリビロールは通常の過濾または遠心法によってポリビロールの分散液から分離不可能であ

り、ポリビニルブチラールまたはポリビニルビロリドンのようなポリマーで安定化されたポリビロールコロイドでさえもはや再処理不能（即ち分散不能）な形であり、反応媒体処理後に回収されるだけである。極端に微細なフィルター（0.02μ）を通す圧力過濾を行なうことによってのみ水性媒体からコロイドを分離できるが、単位時間当たりの処理量があまり少量すぎる欠点がある。このビロール-PVP系水分離液を凍結乾燥により（再）分散可能な形に変えようとするいくつかの試みがなされたが、これらはすべて失敗であった。S. Arnes及び B. Vincent (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1987, 288 参照) の結果は上記結果と矛盾しない。彼等は水溶性媒体中における非常に微細なポリビロールの製造について記載しているが、この場合生成するポリビロールは分散状態でポリビニルビロリドンとこれに匹敵するポリマーにより安定化されている。この反応物の凍結乾燥は明確に記載されているが、得られた乾燥製品がいかなる形で処理されるか、例えば再分散可能な導電性ポリマー系として処理されるかどうかについては全く開示していない（即ち、本発明者の実験からは、それは否定される）。

微細導電性ポリマーを得て、これを回収できても例えばメチルセルロースやポリビニルビロリドン等の不純物ポリマーを工程中に分離できないような反応媒体

を使用しなければいけないということは明かに無意味なことである。即ち後処理工程で除くことができない不純物をかなり含む導電性ポリマーを合成することは問題の解決に有利だとは認められない。

発明により解決しようとする課題

以上を総括すると次の如く経められる。

1. EP-A 168620およびEP-A 168621に記載したように、純粋な形またはポリマーブレンドを使用して後処理および初期成形の場合、従来使用された以上に後処理や初期成形に適切である原料としての固有導電性ポリマーの製造法に関しては文献には記載されていない。

2. 出発物質としての微細 ICP 原料が後処理に適切であるか否かは想像されることはない。しかしながらこの方面での種々の試験が行なわれたが目的は達成できなかった。即ち、純粋微細 ICP も、コロイド分散状態（高分子分散助剤を用いる）にある ICP も、微細担体を用いて重合した ICP の何れもこの目的を達成できなかった。従って微細 ICP は先ずこの問題の解決に適切なものだと認められない。

3. 純粋 CIP の成形工程、例えば DE-PS 3421993に記載の高圧成形工程では特に適切な原料の形に関する考え方は全く出ていない。1部凝縮した原料を添加するものが論理にかなっているように見える。

4. ICP をポリマーブレンドにする場合、低濃度でバーコレーションを得るために従来技術では高次構造体、例えば纖維素（フィブリル）状やチェーン状の出発形態を推せんしているように思われる。

5. 従って異なる成形工程に対しては異なる品質の ICP 原料を使用するのが妥当だと考えられる。

それ故、本発明の目的は純物質としてか、またはポリマーブレンドの分散相として後処理（加工）に特に適した固有導電性ポリマー原料を作製することにある。

発明の開示

本願発明は、BET比表面 $15 m^2/g$ 以上、平均粒径 $500 nm$ 以下の1次粒子からなる分散固体の形で存在する固有導電性ポリマーを主題とする。好ましくは本発明のポリマーは粒径範囲が $500 nm$ より大で平均粒径 0.5μ より大的凝縮体が20%以下である。

一般的に本発明のポリマーは適当な実験で示されたように、平均粒径 $500 nm$ 未満の分散性1次粒子を80%より多く含んでいる。

本発明の新らしい特徴は次の通りである。即ち未成形（原料用の）固有導電性ポリマーとしては、物質的架橋によって相互に結合しない（即ち凝縮体にならない）が、個々の粒子としてまた再分散可能な集合体（agglomerate）として存在する1次粒子からなってい

る場合には特に後処理(加工)適性または初期成形適性が良好なことを見出したことである。

1次粒子と2次構造が形態的に同じ構造である場合、固有導電性ポリマーは2つの異なる処理工程(1つは純粋原料物質としての処理、もう1つはポリマーブレンドの分散液としての処理)で完全に異なる性質が要求されているにも拘らず、両方の処理工程に適することが判明したことは驚くべきことである。

ICP原料は初期成形(shaping processing)に特に適している

a) DE-PS 3421993の特に実施例で静水圧(isostatic pressure)を使用する純粋な形での高圧成形の場合、原料の成形時流動性が一層良好であると認められるのは特に驚くべきことである。

b) DE-PS 3422316はポリマーブレンドの場合の分散液を記載しているが、この場合次の2つの特徴があることは特に驚くべきことである。

- ・ 西独特許明細書に記載されたポリマーブレンド製造に関する限定条件が大幅に除去されたこと。
- ・ 改良された分散液であるため、バーコレーションポイントが低く(臨界濃度が低く)、飽和導電率(濃度)が低いという結果が得られる。この結果は従来のバーコレーション理論を否定している。

ましいということである。

第1次粒子の形は重要でない。本発明のICPの多くは球形または球形に近似する1次粒子として存在するのが明白である。しかし、他の形のもの[棒状、フィブリル、角(angular)形構造、非対称構造]も比表面積、粒度、純度が本発明の規格に合うならば適切なものである。

本発明ではすべての導電性ポリマーが使用可能であり、それらの(可逆的に)ドーピング[換言すると^{み(H⁺)付加}錯化、酸化若しくは陽イオン化(protonised)、又は帶電]により導電状態にされたものが好ましい。好ましくはこれらポリマーは分子量1000以下の対イオンを含むもの例えばベンゼンスルホン酸塩を含むものである。有機溶媒に不溶であるか非常に僅かの溶媒にしが溶けないもの、例えば11(cal/cm)²の溶解度パラメーターを有する有機溶媒にのみ溶解するのが好ましい。適切なポリマーとして例えばポリジアセチレン、ポリアセチレン(PAc)、ポリピロール(PPy)、ポリアニリン(PAn)、ポリチオフェン(PTh)、ポリイソチアナフテン(PITN)、ポリヘテロアリレンビニレン(PAcV)(この場合ヘテロアリレン基としては例えばチオフェン、ビロール等である)、ポリ-p-フェニレン(ppp)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリベ

構造的な凝縮体にかわり、本発明は、集合体(aggregate)の形で製造されているため、個々の第1次粒子に分散可能である。このような集合体の製造は従来は不可能だと考えられてきたし、また不利だと思われた。従って専門家の間ではDE-PS 3422316中に記載された分散液は誤った方向への1歩と考えられてきたし、また専門家はバーコレーションがうまくいった時は分散液でなくて、分散しない構造の凝縮体生成のためであると考えた。(inter alia: "Elektrisch leitfähige Kunststoffe" by S. Roth, H. J. Hair (Ed.), Carl Hanser Verlag Munich/Vienna, 1986参照)。特に非凝縮性1次粒子を有する純ICPの流動的処理は一般に不可能であると考えられてきた。本願発明が成功したことはこの点からも非常に驚くべきことであった。

本発明において、固有導電性ポリマーは90重量%以上の純度を有する分散性固体である。即ち特に重合助剤を主とする夾雑物が10重量%未満であることは重要である。換言するとポリマーのそれぞれの乾燥重量は固有導電性ポリマーの元素分析値の少くとも90%に相当する。即ち経済的にひきあう値段である。本発明は除去不可能な重合剤残渣、重合副産物、重合助剤だけを含み、本発明の請求の範囲の項に記載した形態(morphology)の最も純粋なICPを製造することが好

リナフタレン(PPN)、ポリナフタロシアニン(PPNc)、その他の共役ポリマーおよびこれらの誘導体(即ち上記ポリマーを形成するモノマーの環の側鎖またはヘテロ原子の側鎖が置換された誘導体のポリマー)。これらのコポリマーや上記物質の物理的混合物があげられる。

一般に、ポリマーとしては可逆的な酸化または還元、および/または可逆的な陽イオン化(protonisation)、または他の誘導反応(ある程度錯化または補償反応と言うことができる)を経て正または負の電荷の共役ポリマー鎖(反対電荷のイオンにより補償されている電荷のポリマー鎖)に変換可能なすべてのポリマーが使用できる。これによりポリマーは(通常異なる化学組成物を有する)異なる導電率の状態で存在しうることを意味する。そして導電率10⁻²S/cm以上を有するポリマーが好ましい。

固有導電性ポリマーはその用途によって異なるが、中性、還元、酸化の形かまたは陽イオン化/脱陽イオン化(protonised/disprotonised)の形で得られるものであり、次の工程で更に処理(加工)された後実用に供される。

本発明のICP原料はDE-PS 3421993の高圧加工工程で純粋物質として加工していた原料よりも純粋物質としての加工性が良好で、またDE-PS 3422316のポリ

特表平2-500918(8)

マーブレンドの分散液として使用していた原料よりも分散液としての適性が優れている。更に次の如き利点が認められたが、これらは従来予知不可能なものであった。

- 純粹ポリマーの高圧加工の加工条件が単純化する。
- 均一加圧条件下での高圧加工に特に適している。
- 最終製品の均一性が改良される。
- DE-PS 3422316の場合より少ない限定条件でポリマーブレンドに応用できる。
- パーコレーションを得るための ICP の濃度が低く (パーコレーション閾値は 7.5 容量%未満)、また飽和導電率を得るための ICP の濃度が低い。
- 形態が決定的に異なるにも拘らず導電率の可逆性がえられ、ICP としての光学的、電気的、その他の性質が良好であること。

特に強調されるのは新規な応用が容易に行なわれるという利点がある。利点としては、純 ICP 成形体 (mouldings) では、均一性、電気的、機械的性質が改良され、ICP 低濃度のポリマーブレンドでは透明度が改良され、ICP 高濃度のポリマーブレンドではパーコレーションポイントが低くて、再現性が良好であり、飽和導電率の濃度が低いことがあげられる。

い。更にこのポリマーは最も純粹で、できるだけ化学的に單一物として合成され、その後の処理工程で強く清浄にされることが好ましい。

更に本発明は本発明の比表面積と本発明の粒度範囲にある分散性固体の形で固有導電性ポリマーを製造する方法に関する。本発明の方法では当該媒体中でモノマーが可溶であるか又はコロイダル分散液として存在するが、製造されたポリマーは不溶解性であるような媒体中で重合が行なわれる。また本発明の反応混合物の温度は冷却により調節し、重合開始温度よりも 5℃ より高くならないようにする。この開始温度は室温または室温以下、即ち通常は 20℃ を超えない温度である。好ましくはこの温度は開始温度よりも 2℃ より高くならないようにする。

重合は好ましくは不活性ガス雰囲気、特に窒素ガス雰囲気 (blanket) の下で行なう。この場合反応混合物の電気化学的電位を 730mV 未満に保持して、反応を調節することが更に好ましい。

重合反応開始前のモノマー溶液または分散液の粘度は 0.9 mPa.sec より大であるのが有利である。モノマー溶液または分散液の粘度は、好ましくは反応媒体に可溶であってかつ粘度を増大させる有機物質を添加することによって調節する。これら有機物質は必ずしも表面活性でなくてもよいし、また巨大分子構造を

本発明が優れていることに対する説明を与えることは現在のところまだ不可能である。第 2 次構造 (フィブリルや他の凝縮体のような構造) をとるようになつた ICP 原料 (既に 1 部が予偏成形されていても) の高圧成形適性がなぜ劣るかも不明である。また例えば第 2 次フィブリル中には球状構造体がポリマーブレンドの第 1 次粒子として認められるにも拘らず、第 2 次フィブリルを分散させることができるとの理由も不明であり、また本願発明による原料は DE-PS 3421993 および DE-PS 3422316 に使用される原料より均一で、かつ分散性が優れるという理由も不明である。

本発明の ICP 原料は各種の方法例えば電気化学的方法または化学的方法で製造される。この場合化学的処理により「ドーピング」 (換言すると帯電、酸化、陽イオン化 (protonised)] した導電性ポリマーが直接製造されるが、帯電しない形では製造されることなく、また多数の反応中心が生成可能であることが判明した。このため反応が行なわれる時間を比較的長くするか、反応速度を遅くすることが有利だと考えられる。いかなる場合にも、モノマーとドーピング (錯化) 剤がその中では可溶性であるか又はコロイド分散液として存在し、しかもポリマーが不溶であるような媒体を使用し、この媒体中で重合させることが好まし

とってもよい。これらの有機物質を選択する場合の唯一の限定条件は既に重合した ICP を再び処理 (加工) する場合に容易に洗練されなければいけないということである。シロキサンコポリマーは、例えばポリアニリンの合成に有用なことが判明した。

20℃ またはそれ以下の温度、または溶解したモノマーが析出する温度より 1 ~ 2℃ 高い温度で重合が行なわれる場合は、反応媒体の粘度が増大し、反応速度が遅くなるであろう。

従来の ICP の化学的重合 (通常の懸濁重合) は重合開始後周囲の温度 (室温) またはこれ以上の温度になつても温度調節をせずに重合を進めるので、PAC の重合 (-30℃ 乃至 -70℃ の温度で重合) とは全く異なつて重合されたが、本発明の固有導電性ポリマー原料製造法は 20℃ 以下、好ましくは 18℃ 未満で重合すると効果的なことを見出した。これらの重合において、反応成分のそれぞれのいかなる析出 (結晶化) も生じないようにすることが大切である。懸濁液温度は反応のみが丁度行なわれるような水準に維持される。

粘度を増大する物質を添加して、より低温で重合することも可能である。反応熱が屢々生成するために適切な冷却を行なわなければいけない。このような冷却は、反応器中に熱交換面を設けることにより行なうことができる。また反応が行なわれる温度が 1 担決定さ

れると冷却を更に考慮する必要がある。この濃度が低くセットされる程、熱容量は高くなり、局部的に温度が上昇するのを防止できる。本発明の方法は通常溶液または分散液中のモノマーが20重量%未満、好ましくは10重量%未満で行なわれる。

本発明で薬剤の添加順序は、本発明の原料品質にある程度影響を及ぼすことが認められる。モノマー懸濁液または分散液／溶液を準備し、これに重合化薬剤（酸化剤）を添加して反応熱を消散させるようにすることが好ましい。一般に100gのモノマーを使用する反応混合物では、重合化剤の添加には30分以上かけることが必要である。またモノマーの溶液または分散液および重合化剤を重合開始時の温度以下において予め混合し、この混合物を重合開始温度まで徐々に加熱（重合開始後の熱を消散する必要があるが）することも有利である。

更にモノマーは重合進行中に従い、所定量毎に加えることが好ましい。重合は通常激しい機械的攪拌下で行なわれる。モノマーが使用される稀釈剤に不溶であるならば、通常の乳化剤および／または分散用助剤を加えて適切なモノマー分散液を作製する。

重合を行なう時は、一定の酸化電位を維持することが好ましい。通常酸化電位は更に反応が進行するための最低電位である。しかしかかる酸化電位

で非常に長い反応時間をする場合にはより高い酸化電位を選ぶことが好ましく、この限界は過剰酸化（overoxidation）を防止する条件から決められる。従って通常550～800mV、好ましくは600～700mV（Ag/AgClに対し）で重合が行なわれる。

反応と初期成形（shaping）は純粹で、均一性のより優れたICP製造を記載したEP-A 168620および168621の開示に従って行なう必要がある。更にICP中間製品を補償（compensation）し、また錯化（complexing）（即ち放電し、再導電）することは、成形の場合有利であることは公知の通りである。補償段階では、必要ならば、過剰酸化を還元剤（例えばN₂H₄）を添加して是正することができる。水性媒体中の重合の場合には成形段階において水と混合可能な有機溶剤を加え、中間製品の水分含有量を大巾に減少することが有利だと判明した。このような有機溶剤は乾燥が容易で、より凝縮性の少ない本発明のICP原料を作型する。このような溶媒としてエタノール、その他の水溶性アルコール、ケトン例えばアセトン、THF、DMSO等が適切である。新たに重合し、洗浄したICPは、まず水中で補償（放電）し、濾過し、次に有機溶媒で処理し（take up），必要ならば、EP-A 168620記載の方法で分散し、再び洗浄し、濾過してその後成形工程を行なって、この後錯化／導電処

理を行なう場合と行なわない場合がある。このようにしてICPを製造する。

多くの場合、合成工程および／または加工工程において界面活性剤を少量（0.1～5重量%）添加することが有利なことが判明した。ある場合にはまたポリマーの懸濁液または分散液を重合反応終了後温度約100℃に加熱して処理することが有利だと判った。なおこの後処理工程は放出した高温蒸気を用いるか、または加圧条件のもとで行なわれる。また洗浄工程では、ICPは水性媒体または有機媒体中におかれ。処理工程中に、ポリマー粒子が凝縮する傾向があるが、この現象はこの処理により減少することが判った。ポリマー粒子は酸化または還元によるか、酸またはアルカリを用いることにより、導電性又は非導電性の酸化又は^{子付加}プロトニ化（protonisation）状態へと可逆的に変換可能であり、しかもこの際第1次粒子の形や寸法が著しく変化しないことが好ましい。

洗浄工程と処理工程の後では、適当な補償や錯化が行なわれた場合は本発明のICP原料は例えば乾燥工程をへてから次の処理工程に移される。上述した通り、充分に乾燥し、ガス抜きした原料は高圧法純ICPの加工に使用するのが好ましい。単に予備乾燥した本発明のICP原料はポリマーブレンドに使用できる。この場合最終乾燥はポリマーブレンド製造中に

行われる。そして殊に合成加工機械の大部分にはガス抜装置が取り付けられている。

本発明の原料は比表面積の測定をすることにより特徴付けられる。従来公知の粉体ICP原料とは異なり、本発明のICP原料は比表面積（BET法を使用して測定）は15m²/gより大、好ましくは25m²/gより大である。

本発明の原料は500nm未満の第1次粒子が80重量%以上で、1μmより大きな凝縮体に凝集した粒子が20%以下の粉体である。この事実は乾燥固体の走査電子顕微鏡写真およびポリマーブレンドの分散体のSEM（走査電子顕微鏡）試験から光学顕微鏡を用いて観察することができる。

光学顕微鏡試験は試験用ポリマー中に分散した本発明の固体について直接観察するか、またはインターナルミキサー（internal mixer）を用いて混縮物としたものについて行われる。試験用ポリマーとして適切なものはPCLまたはPVCである。ポリマー中に分散せんとする物質の濃度は通常0.5重量%である。この混合物は圧搾して薄いフィルムに作られる。本発明の原料を使用した場合、均一に高度に着色した半透明の物質をみることができるが、この着色は分散した第1次粒子により生じている。さらに場合によっては0.5～1μmの非分散粒子や单一の粗粒子を観察するこ

とができる。

本発明の原料はEP-A 168621の記載に従って成形することができる。EP-A 168621の改良製品の具体例にはICPに静水圧加圧が行なわれるのに必要な圧力が示されている。これにより加圧不活性雰囲気中で導電性ポリマーから特に均一な成形部品が作られることが判明した。予備成形物は、最初、全く特殊限定を受けない条件下で製造できる。しかしDE-PS 3421993に記載された成形部品を使用するとより優れた結果が得られるのは明白である。圧力と不活性ガス雰囲気がヘリウムやアルゴン等の希ガスにより与えられているような公知の加熱プロセスを用いる場合、このような静水圧力(isostatic pressure)を適用することは良好な結果を与える。

この加工工程を用いて、もとの非晶質ポリアニリンを先行技術により加工したものは不明瞭な半結晶質の性質を示すが、もとのX線で見て非晶質のポリビローリンに静水圧力(isostatic pressure)適用処理を行ったものは半結晶質状態を示す明瞭なX線回折パターンを有していたのは特に驚くべきことであった。

本発明の実施例を実施するためには、不活性ガス雰囲気下で静水圧力を生ぜしめるなどの装置も大体使用できる。この装置を使用して、同時に成形せんとする物質または予備成形体を周囲の温度より高く、かつ当該

物質分解温度以下にある所望温度まで上昇することができる。また油は圧力伝達媒体として適当である。しかし不活性ガス、例えばヘリウムやアルゴンのような希ガスが不活性雰囲気を供給し、同時に圧力伝達媒体として使用できるような装置が好ましい。この製法の特に適切な実施例としては予備成形体(preformed blank)があり、予備成形体は例えばDE-PS 3421993に記載された通り作られる。この予備成形体は不活性雰囲気下でカプセルとして公知のヴァキュームタイトなまたは圧力タイトなケーシング中に導入され、例えば溶接またはロウづけを行って圧力タイトなまたはヴァキュームタイトにされる。好ましいこのカプセルは金属シート、例えば銅シートや鋼シートから作製される。予備成形体を水溶したカプセルは適切な装置例えば所謂熱間静水圧技術を施す装置または熱間静水圧プレス例えば高品質成形体製造用の粉末冶金に使用するプレス装置(熱間静水圧加圧プレス(HIP))に移される。この装置で所望の圧力がセットされるが、この圧力は50パールより大、好ましくは200パールより大であり、所望する温度は35℃より上でかつ選択した条件での分解温度未満でなければいけない。この圧力は10分より長く維持され、その後温度が先ず低下され、次に圧力が常圧迄低下される。次にこの装置とカプセルは開けられる。工程の選択条件によって異なる

が、均一な成形品(mouldings)が得られ、原料は極端に硬く、また破壊耐力が大きい。

本発明の原料は特に改良されたこの実施態様に特に適しているがこの理由は次の通りである。

- ・ 非常に均一な成形品が粉末状の未処理原料から得られる。
- ・ 粉末形状の原料から得られる予備成形品は上述した静水圧条件下で処理することにより、従来得られなかつた高品質(均一性が良好で、機械的、電気的性質が優れている)の成形部品が製造できる。
- ・ 従来必要な圧力より低い圧力が使用される。

従って殆んど希望する形状、寸法の成形部品がICPから製造できる。特に本発明の新規なICPは高品質のため例えば機械的後処理を容易に行なうことができる。従って成形部品(半完成品やほとんどの完成品も含めて)異なる化学組成の本発明のICP原料から製造することができるが、この場合ICP原料は例えば切断、ボーリング、ミリング(milling)、機械処理、超音波加工、放電加工(spark erosion)等の再加工により最終製品に作られる。それ故例えば非常に薄いプレート(100μm未満のプレート、例えば0.5μmまでのプレート)や希望する形の部品が得られる。

原料物質の(電気)化学的性質は成形および加工工

程においても何ら変化することがなく、しかもこれにより、複雑な構造の成形部品を製造することが可能である。この理由は(電気)化学的後処理により、各種の層(絶縁層、半導電層、導電層)、または構成体(例えば導電体チャネルまたは経路)や境界層(boundary layer、例えばp-n-ブリッジ)を成形品の内部または外部に作製することができるためである。又付加酸化状態や陽子化(protonisation)状態を変えることにより例えばポリアニリンの場合、殆んど自由に希望する用途に応じて最終製品の電気的性質を調節することが可能である。

本発明のICP原料の特に有利な応用は電気的に導電性でないポリマーへの導入であって、この本質的な導入工程はEP-A 168620、EP-A 168621、およびEP 181587に記載されている。しかし本発明の原料物質は従来と類似する分散処理に適用した場合、従来技術に比較して以下に示すようにかなりの利点をもつ。

- 本発明の原料は溶解度パラメータが8.6(cal/cm)^{1/2}未満の熱可塑性ポリマー中に分散可能である。
- 非熱可塑性ポリマーは、またマトリックスポリマー(硬化性プラスチック(duroplastic)樹脂、ラッカー、ラテックス、液晶ポリマー等)として使用できる。

特表平2-500918 (11)

- プレポリマーは、熱可塑性物質を生成しないものを含めて、もとのままの状態と同じく使用できる。
- ブレンド中に ICP を使用する場合の有利な点は本願発明の新規な ICP 原料により可能となったのであるが、この場合の有利な具体例として補償（放電）ICP を作製し、この ICP を反応性基を含むか生成可能なマトリックス中に組み入れた物があげられる。この場合例えばスルホン酸基や他の酸基を含むか、これらを生成可能なポリマーが有用であって、このスルホン酸基や酸基によって、放電した ICP はポリマーマトリックス中で再び帯電（錯化）する。
- 従来と同じマトリックス系では、従来よりかなり低い臨界容量濃度（より低いバーコレーションポイント）が得られ、この濃度でポリマーブレンドは絶縁状態から導電性状態に変換する。従来技術 (EP-A 0188820, page 16, line 12; B. Weßling, H. Volk, Synthetic Metals 18-671 - 678 (1987), ここでは page 673; B. Weßling, "Electronic Properties of Conjugated Polymers" page 407 - 412, Springer Verlag 参照) では、溶融状態を経て作られたポリマーブレンドの場合はバーコレーションは凡そ、1.5~

10容量%で認められたが、本発明の原料を使用した場合はバーコレーションは 1.5容量%未満、例えば 5~6容量%以下で生じることが明らかである。同時に最大導電率（飽和導電率）を得るのに必要な ICP 濃度は従来技術では 40容量%より大きかったものが、本発明では 40容量%未満、例えば 25~35容量%へ低下した。

ポリマーブレンドは ICP 濃度によって異なるが有利な帯電防止特性を示し、その低濃度でよいこと及び非黒色の光学効果の点でカーボンブラックを含有する公知の成形体とは相異する。更に本発明のポリマーブレンドは例えば導電率の温度依存性、すべての種類の電磁波の相互作用の場合の（電気-）化学的反応性、熱電効果に関しては、導電性カーボンブラックを充填した化合物で得られない値を示し、PAc, PPY または PANI 等のポリマーブレンドの自己支持 (self-supporting) フィルムと同じ結果を示す。

本発明の原料は後処理（成形やポリマーブレンド製造を行った）を行った後使用するのが好ましい。そして例えば以下の分野で使用される。このリストは単に例示しているだけで本発明を限定するものではない。

- ・ 導電体（例えば押しボタンスイッチ、電極等）または半導体
- ・ 帯電防止剤

- ・ 電磁波遮蔽（EMI 遮蔽）
- ・ マイクロウェーブ吸収（遮蔽および加熱を目的）
- ・ コンデンサーの製造または電解コンデンサーの電解質に代るもの
- ・ ダイオード、トランジスター等の半導体要素・部品の製造
- ・ 光伝導材または光電エネルギー変換体
- ・ 金属または半金属 (metalloid) と組合せた組成物として、または熱電効果を有するポリマーと組合せた組成物として温度センサー（赤外線吸収）または熱電変換体
- ・ センサー
- ・ 例えばエレクトロクロミズム、マイクロウェーブ吸収、熱電効果等によるインジケーター
- ・ 電気分解工程、電気的合成工程で電気触媒 (electrocatalytic) 電極（例えば燃料電池）
- ・ 光電触媒、光電合成、光起電力効果
- ・ 腐蝕防止剤、例えば陽極防蝕
- ・ 再充電可能なバッテリーの電極
- ・ 紫外線および光に安定な顔料

実施例

以下の実施例は本発明を説明するためのものであり、限定するものではない。

実施例 1

180g メタンスルホン酸 180g, アニリン 120ml を水 1200ml 中に溶解し 0℃ に冷却する（析出ないし結晶化を避けるために温度を調節）。ペルオキシニ硫酸塩（酸化剤）240g を 1200ml の水に溶解、冷却した溶液を温度が 5℃ よりも上昇しないように約 2 時間 30 分かけてこれに徐々に滴下する。析出（沈澱）した原料ポリマーを通過し、メタンスルホン酸の 1M 水溶液を用いて 4 回洗浄する。洗浄の各回毎に通過する。

収量： 202g。導電率（乾燥粉体、冷間プレス）： 約 5 S/cm。比表面積 (BET) : 26 m²/g。

実施例 2

各種モノマーと逆帯電したイオン（錯化剤、または陽イオン化 (protonisation) 剤、またはドーピング剤）を実施例 1 と同様に使用し各種酸化剤を使用して次表の如く重合を行なう。

（以下余白）

特表平2-500918 (12)

| モノマー | 溶剤／分散剤 | ドーピング剤 | 酸化剤 | 反応温度 |
|--------------------------------------|------------------------------|--|--|------------------------|
| アニリン | H ₂ O | HX ここで I - ハロゲン 例) HCl, HBr RSO ₂ H 例) 4-トルエン- スルホン酸 CH ₃ SO ₃ H ベンゼン スルホン酸 C ₆ H ₅ RSO ₃ H | H ₂ O ₂ /Fe(II) の 触媒量 | 5° |
| ビロール | H ₂ O | 4-トルエン- スルホン酸 CH ₃ SO ₃ H ベンゼン スルホン酸 C ₆ H ₅ RSO ₃ H | | 15~17° |
| チオフェン | ニトロプロパン ニトロメタン ニトロベンゼン | - "- FeCl ₃ | | 5° 12° 10° 0° |
| 3-ヘキシル チオフェン ジヒドロイソ- チアナフテン | - "- | O ₂ + FeCl ₃ + RSO ₃ H O ₂ + KMnO ₄ + FeCl ₃ | | 0~5° |

所望の酸化電位を維持するため A g / A g C l 電極を反応容器に入れ、この電極の測定端子 (the measured quantity outlet) は redox 電位調節装置を経て計量ポンプと連結する。所望の redox 電位が調節装置でセットされる。730mVより上では重合が有利に行なわれないことが判明した。

実施例 3

実施例 1 の洗練した原料ポリアニリン、または実施例 2 の原料ポリマーを水中に懸濁させ、懸濁液が強アルカリ性になる迄アンモニア水溶液を添加した。次に EP-A 168620 に記載したような処理を行ない補償 (中

実施例 3 で得た補償後の固有導電性ポリマーは EP-A 168620 の記載に従ってポリエチレングリコール (PEG) 中に濃度 40% で分散する。PEG-PAnI の凝縮物は乾燥し、次に押出成形機のポリメチルメタクリレート (PMMA) またはポリカーボネート (PC) 中で稀釈して非線形光学的用途に適する濃度にする。

実施例 7

実施例 1 ~ 3 (後者の場合は、錯化を H⁺ X⁻ を用いて再度行った) で得られた固有導電性ポリマーは次の乾燥工程を簡単にするため、アセトン、メタノール、又はイソプロパノールを用いて洗練する。次に EP-A 168620 の記載にしたがってポリカプロラクトン (PCL)、ポリエチレンオキサイド、エチレンアクリル酸コポリマー、またはポリビニルビロリドン中に濃度 50~75容量% で分散し、分散液の製造中または製造後しっかり乾燥する。次に固有導電性ポリマー凝縮物は、ポリマー中で希望する濃度に稀釈し、他の用途に利用する。これらのポリマーには熱可塑性のものと熱可塑性でないものがある。

実施例 8

70% メタンスルホン酸 100ml、アニリン 80ml、Polysulf CG 6 (Atlas Chemie Co. の商品名、界面活性剤) 10g を水 800ml に溶解した。これとは別にペ

和または放電) して原料ポリマーを得る。この原料ポリマーを水で洗練し、各洗練操作の後では遠心して洗練後の水が僅かにアルカリ性を呈するに到る迄、何回か洗練を繰り返した。最後の遠心後のケーキはジメチルスルフォキサイドに入れ、例えば超音波を使用して分散した。残留する凝縮物 (aggregates) を除去するために分散液はブラックバンドフィルターで遠心し、炉液に 2 倍量のイソプロパノールを添加する。2 日後析出 (沈殿) した補償後のポリマーは遠心し数回イソプロパノールで洗練する。

比表面積 (BET) 26m² / g (実施例 1 のポリアニリン)。

実施例 4

実施例 2 で得た他のポリマーを上記と同様に処理する。

実施例 5

実施例 1 乃至 3 で得られた本発明の原料は乾燥し、走査電子顕微鏡で試験する。第 1 次粒子は 250nm 未満であり、粒子同志は互に容易に区別して認めることができる。粒子の若干は個々に分離しており、粒子の若干は集合体の形で存在している。最小と認められる第 1 次粒子は 10~20nm の直徑である。大きな凝縮体の割合は 20% 未満である。

実施例 6

ルオキシ二硫酸アンモニウム 100g を水 500ml に溶解した。西方の溶液を 0°C に冷却し、次に急速に混合する。反応熱は迅速に消散させねばならない。遠心後洗練を実施例 1 と同様に行なう。

収量: 95g

導電率 (乾燥粉体、冷間プレス) 約 3.5S/cm

平均粒径 (SEM) : 約 0.2μ

実施例 9

ABIL B 9950 (Th. Goldschmidt AG のシロキサンコポリマー) 500ml、28% 塩酸 200ml、アニリン 120ml を水 500ml に溶解し -5°C に冷却した。この温度でペルオキシ二硫酸塩 180g を水 400ml に溶解した溶液を徐々に滴下した。20時間後沈殿したポリアニリンを遠心し、1.5M の塩酸を用いて実施例 1 と同様に 4 回洗練を行なう。

収量: 210g

導電率 (乾燥粉体、冷間プレス) 約 5 × 10⁻¹S/cm

比表面積 (BET) : 20m² / g

平均粒径 (SEM) : 約 0.1μ

実施例 10

実施例 1 の物質または実施例 3 の再錯化物質を残渣溶媒含量が 0.5% 未満になる迄しっかり乾燥し、高速ミキサーを用いて、Polysulf CG 6 を添加し ICG : CG 6 の比率が 3 : 1 になるようにする。得

特表平2-500918(13)

られた物質は所望温度で他の用途に用いるために必要なポリマー中に分散する（実施例7および実施例11参照）。次表には使用量を変えてPCL中に分散した場合の導電率の測定値が示される。

| PAnI (容量 %) | 導電率 (S/cm) |
|-------------|---------------------|
| 2.5 | 9×10^{-12} |
| 2.7 | 1×10^{-11} |
| 3 | 8×10^{-7} |
| 3.4 | 3×10^{-6} |
| 3.7 | 2×10^{-8} |
| 4 | 5×10^{-8} |
| 4.5 | 6×10^{-8} |
| 5 | 2×10^{-2} |
| 6 | 4×10^{-2} |
| 6.5 | 6×10^{-2} |
| 7 | 7×10^{-2} |
| 8 | 1×10^{-1} |
| 9 | 1×10^{-1} |
| 10 | 2×10^{-1} |
| 11 | 4×10^{-1} |
| 12 | 6×10^{-1} |
| 16 | 1.7 |
| 25 | 2.9 |
| 34 | 4.4 |

同様な方法でポリエステル-ポリウレタン(Shore A 85)-PVC(K値 57) -ブレンド(60:40)またはポリアミド-6, 11コポリマーを用いてポリマーブレンドを得る。これらのポリマーブレンドではマトリックスの性質が異なるためバーコレーション挙動が当然異なっている（第4図参照）。

本発明に属しないポリアニリンとポリビロール（それぞれのポリマーブレンド）は第2図に示すようなバーコレーションカーブを示す。

実施例12

以前の実施例に示したように作製したPCL中のポリアニリン塩酸塩濃縮物を7%導電性カーボンブラック(Ketjenblack EC), および溶融状態のステアリン酸バリウムカドミウムで予め安定化された2%の塩素化ポリエチレンと混合し、押出成形またはプレス成形(pressed)して電極用帯片を作製した。電極はガラスピーカーに入れた。この場合電極は塩橋を経て互に連結している。1N塩酸中の過酸化水素が2つのガラスピーカーの一方に入れられ、また1Nアンモニア溶液中のヒドラジンが他のピーカーに入れられる。電流を流さない場合 800mVの電位が得られ、また最大初期電流は 2.1mAである。

実施例13

前記実施例と同様にして得た可塑化PVC中のポリアニリン-MeSO₃Hのブレンドがプレス成形されて銀電極と結合される。第3A図の配置図に示したように、1接觸点は赤外線照射し、他の接觸点は赤外線と遮断されている。U_{th} [mV] 対 T [K] の間に線状関係が得られる。また熱電位(thermoelectric voltage)は0.95mV/100Kである（第3B図参照）。

実施例11

実施例1～4で得られたポリアニリンを実施例7と同様に処理してポリマーブレンドを作製した(PCL使用)場合、導電率がPCL分散後の容量濃度で如何に変化するかを下表に示す。テスト1の結果は第1図に図示されている。

| PAnI (容量 %) | 導電率 (S/cm) | |
|----------------|--------------------|--------------------|
| | テスト1 | テスト2 |
| 3.7 | 8×10^{-9} | 5×10^{-7} |
| 4 | 9×10^{-9} | 1×10^{-7} |
| 4.5 | 1×10^{-7} | 9×10^{-6} |
| 5 | 4×10^{-7} | 5×10^{-6} |
| 6 | 3×10^{-7} | 3×10^{-6} |
| 6.5 | 2×10^{-7} | 2×10^{-6} |
| 7 | 8×10^{-5} | 9×10^{-4} |
| 8 | 4×10^{-4} | 3×10^{-3} |
| 9 | 6×10^{-3} | 1×10^{-2} |
| 10 | 9×10^{-3} | 4×10^{-2} |
| 11 | 8×10^{-2} | 7×10^{-2} |
| 12 | 1×10^{-1} | 5×10^{-1} |
| 16 | 2×10^{-1} | 2×10^{-1} |
| 25 | 1.5 | 2.0 |
| 34 | | |

実施例14

実施例10の物質をポリウレタンマトリックス中に1%濃度で分散させる。通常の気候条件(20°C, 空気の相対湿度55%)下に24時間放置した後の透明フィルムは帯電防止能力を有する($10^8 \sim 10^{10} \Omega$ の表面抵抗率および容量抵抗率を示す)

実施例15

実施例1～4で製造された物質は不活性ガス雰囲気中でカプセル化(incapsulated)される。得られたカプセルは熱間静水圧プレス機中におく。プレスは220°Cに加熱されていて、圧力は1100バールである。この圧力が60分適用されるが、この後カプセルは先ず冷却され、次に圧力が徐々に除去される。この場合機械強度が非常に強い高密度の成形品が得られて、しかもこの成形品の導電率と元素分析値は出発物質と同じ値を示す利点がある。

実施例16

実施例1～4または実施例7～10のそれぞれの原料導電性ポリマーをボールミル中で塩素化ゴムをベースとするか、VC-コポリマーをベースとする溶媒を含むクリアラッカーに分散する。

溶媒を含むラッカー 100%に対し、20～25%濃度のものを使用するのが最良である。

第5図は乾燥ラッカーの導電率のPAnI濃度依存性

特表平2-500918(14)

を示している。

稀釈されない状態ではラッカーは単にブランシで塗布できるが、必要に応じてM E K (メチルエチルケトン)で稀釈するとより良好な流動性を得ることができる。

ラッカーはその濃度に応じて帯電防止塗料として使用される。また実施例17または18の用途にも使用される。

実施例17 (コンデンサー)

実施例18の導電性ラッカーをアルミニウムホイルに塗布する。このアルミニウムホイルは電解コンデンサーの製造に使用されているが、成形されているものと成形されていないものがある。12~24時間乾燥した後、導電性ラッカー上に更に導電性銀ラッカーを付着し、接続電極(connecting electrode)に接続する。更に30分乾燥した後、測定電極(measuring electrode)にはアルミニウムホイルと導電性銀塗料が付着される。結果(Hevilit-Packard社製のLCRブリッヂ)は次表の通りである。

酸化アルミニウム層は成形工程に相当する焼きもどし(tempering)工程で作製される。得られるコンデンサーは従来品より効率が優れている。

| | 1000 Hz | | | 100 Hz | | |
|-----------------------------|---------|--------|--------------|--------|--------|--------------|
| | 容量 | 抵抗 | $\tan\delta$ | 容量 | 抵抗 | $\tan\delta$ |
| 純A&溶を用いた コンデンサー、 成形せず | 11.73 | 15.22 | 0.76 | 30.95 | 37.36 | 0.99 |
| 同上、但し90°C×30hr 焼なまし | 3.78 | 169.14 | 0.15 | 4.99 | 513.98 | 0.27 |
| 成形A&溶を用いた コンデンサー | 5.66 | 120.75 | 0.25 | 8.80 | 384.38 | 0.50 |

実施例18 (陽極防錆)

実施例18で得られたラッカーを腐錆していない平滑でボリッシングした鋼製プレートに塗布した。乾燥後のラッカーの接着は比較的良好である。2~3日後ラッカー塗料の1部はへらでかきとりこれを対照とした。この鉄部分は赤茶色となった。そして変色は酸化鉄が形成されていることを示す。(スチールプレート上の)薄い赤茶層は鉄に強固に附着し、金属のように多孔質で嵩高で附着性が劣るという通常のサビの性質をもっていない。

腐錆特性を試験するために、多数のスチール鋼を完全にラッカー塗布し、塩水腐錆試験を行なった。この結果は未処理鋼に比較して優秀であり、また従来のベンキと比較しても良好である。

鉄とP A n i ラッカーの間で生ずる反応を試験するた

めにカルボニル鉄粉体を実施例18と同じ方法でP A n i ラッカーで塗布し、回転エバボレーターで乾燥する。数日して反応終了後ラッカーをM E Kで抽出する。赤外線スペクトルには酸化鉄に原因すると思われる広範囲の吸収が認められ、またこれ以外に赤外線スペクトルにそれぞれの酸と錯化したP A n i の特性である独特な吸収帯が認められる。これらの吸収帯は、塗布後抽出した鉄粉を空素雰囲気下800~1000°Cで熱分解した後でも、(少くとも完全には)消失することはない。蛍光X線分析では微量の硫黄が熱分解後も認められて、これら微量の硫黄は錯化に用いるスルホン酸に基づくものである。鉄粉はかかる処理後も赤茶色であり、酸化鉄粉のようにみえる。

元素分析により次の結果が得られた

F e 86.0%, C 7.4%, H 0.19%, O 8.18%, N 1.19%, S 0.05%

以上の結果から、若干のP A n i が熱処理後も存在しているので熱安定な酸化鉄の錯体が生成しているものと認められる。

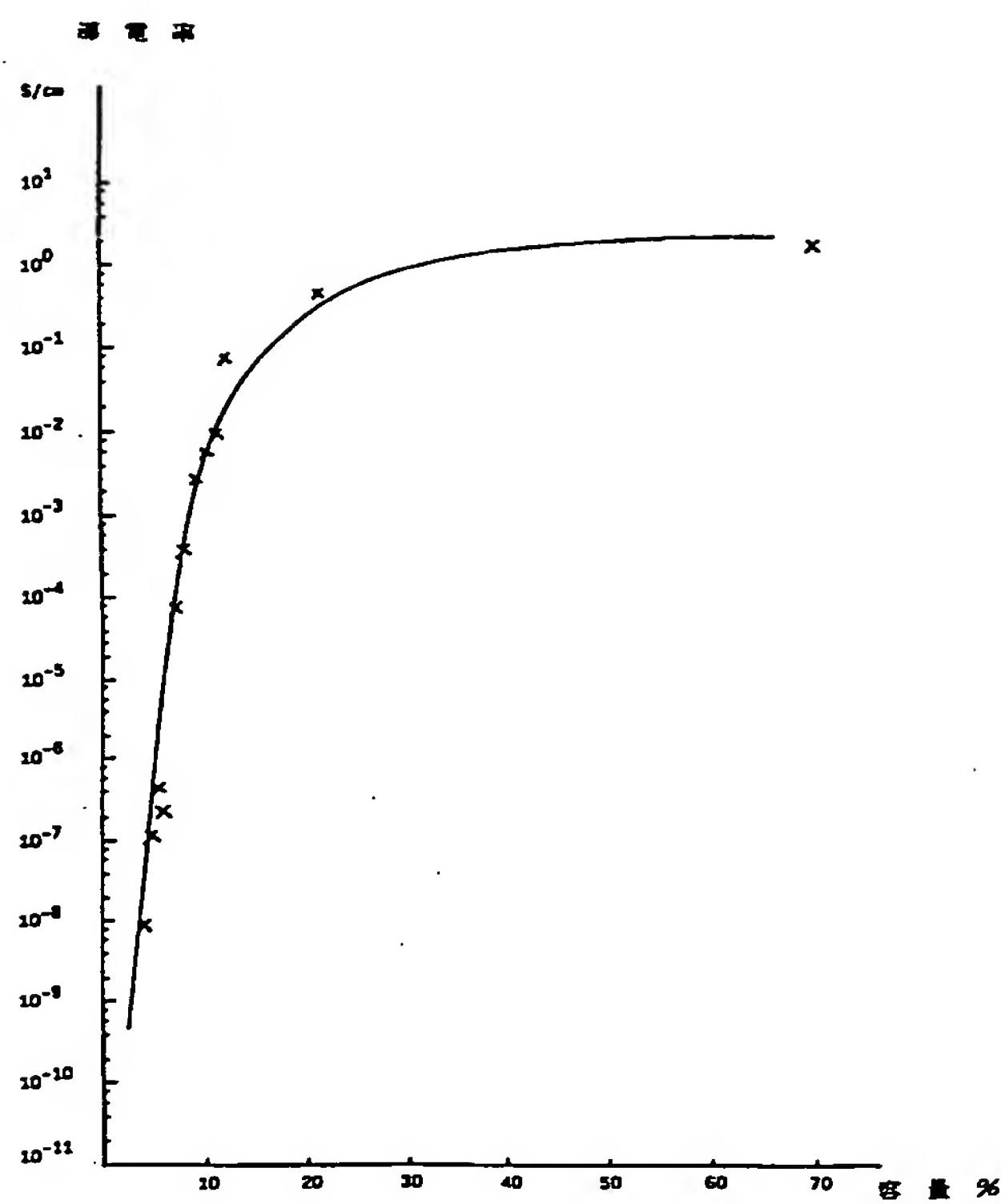
実施例19 (電磁波遮蔽)

導電性ポリマーの熱可塑性ポリマーブレンド。例えば実施例10または11のP A n i - M e S O₄のブレンド(A)から厚さと導電率の異なるプレートを作製する。比較用としてカーボンブラックの充填されている電極

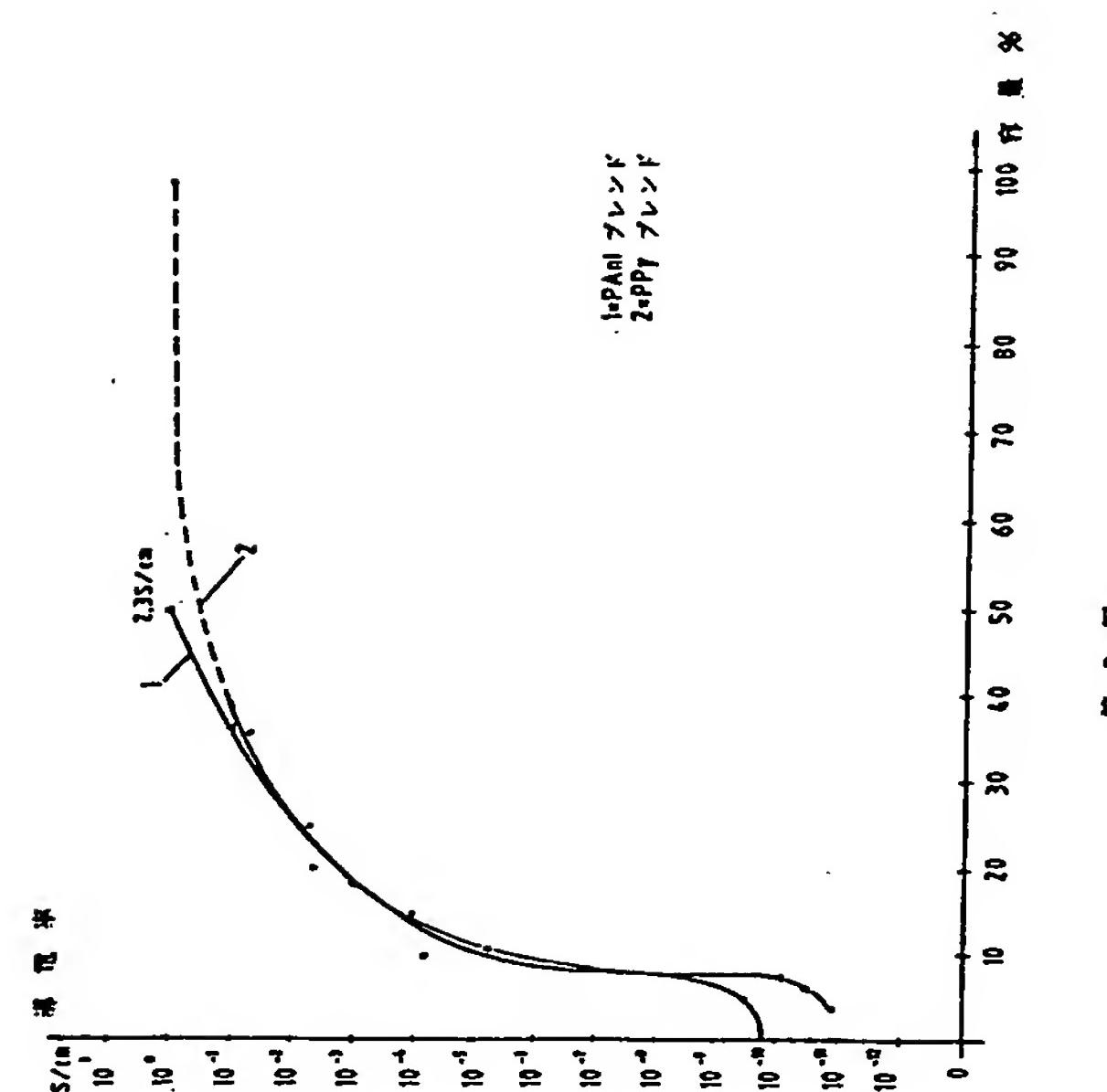
物質(electrode substances)(B)がDE-PS 3619094の記載に従って製造される。そして異なる周波数の電磁波を遮蔽する性質を測定する。結果は以下に示す値(dBとして)の通りである。

| 遮蔽材 | 導電率 (S/cm) | 厚さ (mm) | 遮蔽性 | | | |
|-----|---------------|------------|------|-----|-----|---------------------------|
| | | | (dB) | | | at 10 ⁶ KHz |
| | | | 80 | 100 | 300 | |
| A | 5 | 8.5 | 67 | 58 | 52 | 51 |
| B | 5 | 8.5 | 62 | 51 | 48 | 42 |
| A | 5 | 1.5 | 64 | 52 | 47 | 42 |
| B | 5 | 1.5 | 60 | 45 | 38 | 28 |
| A | 0.1 | 1.8 | 63 | 43 | 38 | 28 |
| B | 0.1 | 1.8 | 58 | 41 | 30 | 10 |

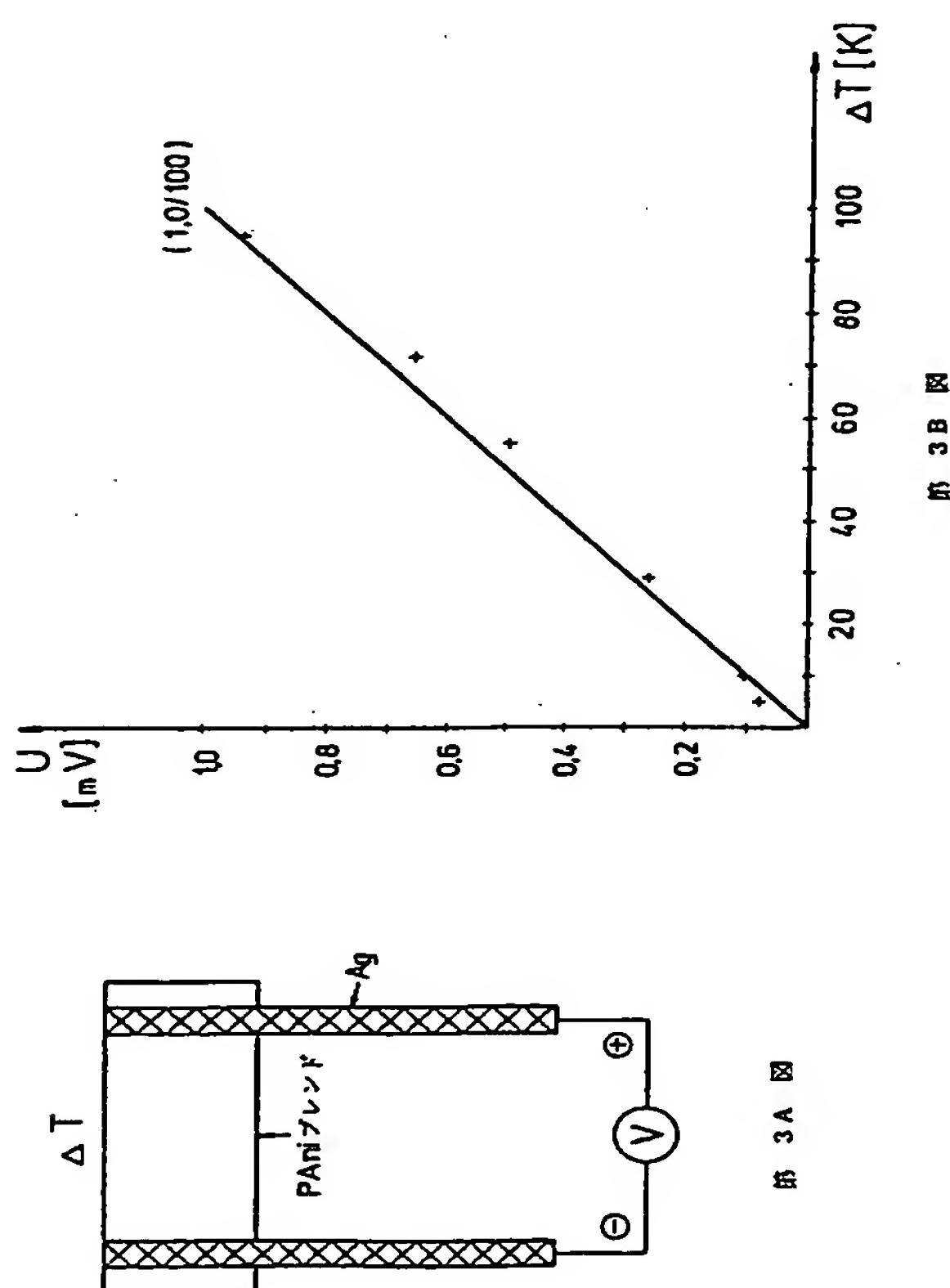
上表からP A n i を含むポリマーブレンドはいずれの場合もカーボンブラックをベースとする比較用物体より優れている。



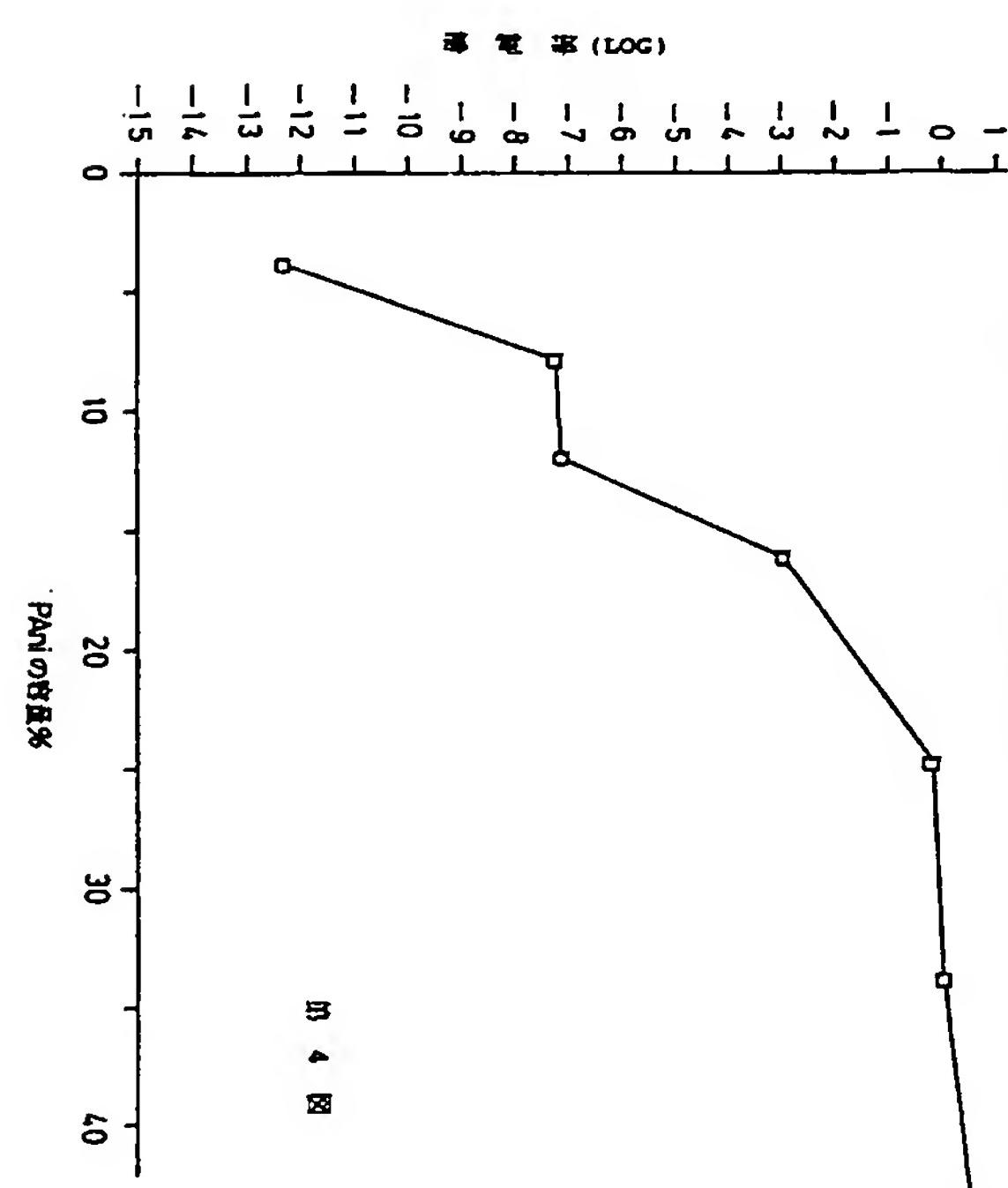
第 1 図



第 2 図



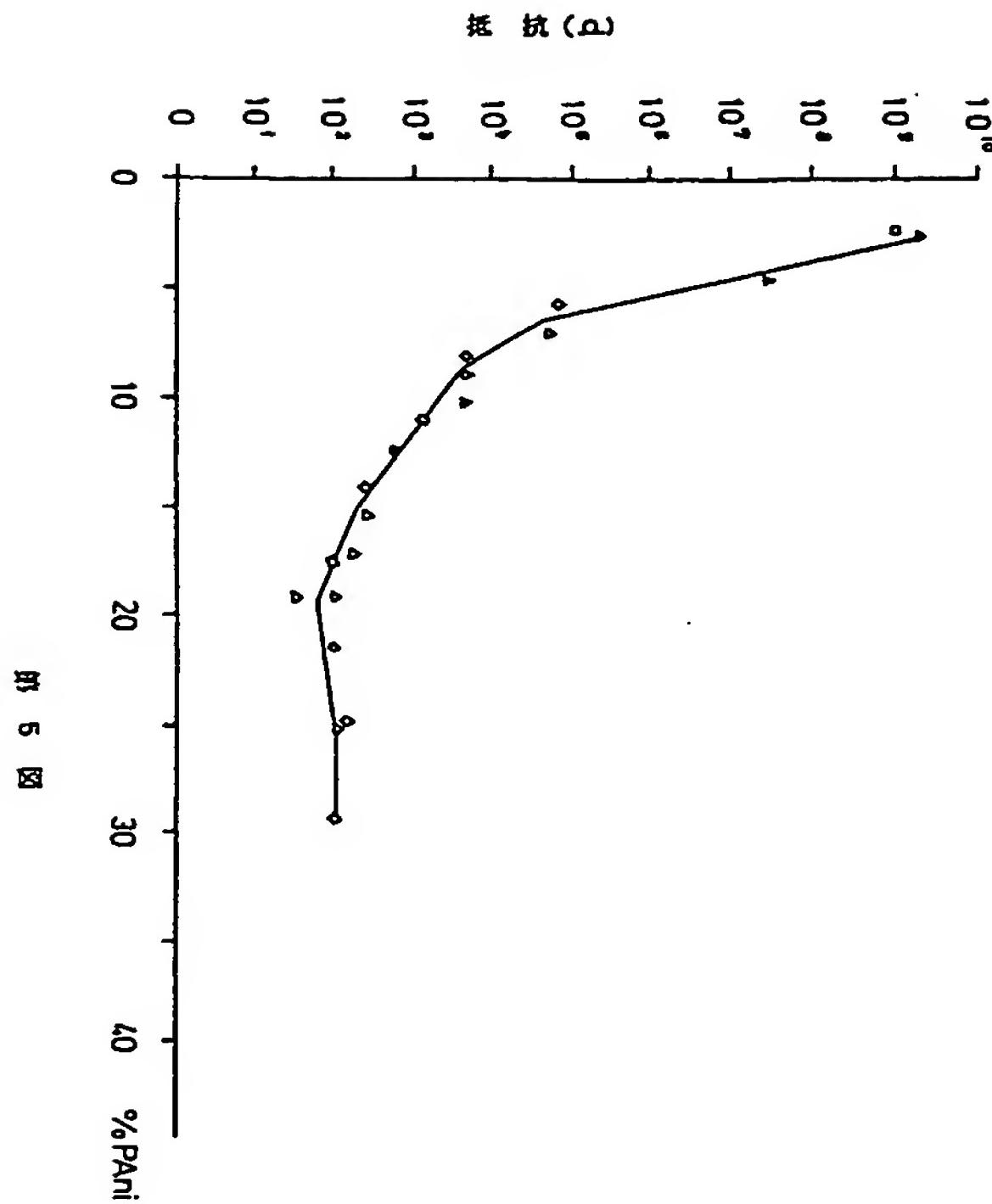
第 3A 図



アリヤミ [6,1]コアドー-ヒトPANI, フーリー-ヒーク

国際調査報告

International Application No. PCT/EP 88/00798



| | | |
|---|---|------------------------------------|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (4-digit classification symbols only, include 501) | | |
| American International Patent Classification (CIPC) or its own national Classification and IPC | | |
| IPC ⁴ : H 01 B 1/12 | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched ¹ | | |
| Classification System ² | | |
| Classification System ³ | | |
| IPC ⁴ H 01 B | | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searching ⁴ | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁵ | | |
| Category ⁶ | Character of Document, ⁷ with indication, where appropriate, of the relevant passages ⁸ | Relevant to Claim No. ⁹ |
| A | EP, A, 0132709 (BASF) 13 February 1985, see the whole document | 1-3, 5, 7-9, 17-19, 26 |
| A | EP, A, 0131914 (BASF) 23 January 1985, see the whole document | 1-3, 5, 7-9, 17-19, 26 |
| A | EP, A, 0123827 (BASF) 7 November 1984, see the whole document & DE, A, 3307954 | 1-3, 5, 7-9, 17-19, 26 |
| A | WO, A, 87/01504 (BATTELLE) 12 March 1987, see the whole document | |
| ----- | | |
| <small>¹ General categories of cited documents: ^a document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance to the application; ^b earlier document but published on or after the international filing date; ^c document which may contain details on partially claimed or wholly unclaimed subject-matter and which may also contain details of other claimed subject-matter (as specified); ^d document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other event; ^e document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed.</small> | | |
| <small>^f later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the premises or theory underlying the invention; ^g document of particular relevance; the claimed invention can be considered valid if claimed subject-matter is contained in such document; ^h document of particular relevance; the claimed invention can be considered valid if claimed subject-matter is contained in such document or combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art; ⁱ document, member of the same patent family.</small> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of the International Search Report | |
| 18th November 1988 | - 8. 12. 88 | |
| International Searching Authority | Signature of International Searching Authority | |
| EUROPEAN PATENT OFFICE | P. G. VAN DER PUTTEN | |

Form PCT/RSA/014 (Second sheet) (January 1986)

国際調査報告

EP 8800798
SA 24247

This annex lists the patent family numbers relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as contained in the European Patent Office EPO file on 12/11/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family members(s) | | Publication date |
|--|------------------|--------------------------|----------|------------------|
| EP-A- 0132709 | 13-02-85 | DE-A- 3325893 | 31-01-85 | |
| | | JP-A- 60058429 | 04-04-85 | |
| | | US-A- 4566955 | 28-01-86 | |
| EP-A- 0131914 | 23-01-85 | DE-A- 3325892 | 31-01-85 | |
| | | JP-A- 60058430 | 04-04-85 | |
| | | US-A- 4567250 | 28-01-86 | |
| | | DE-A- 3466826 | 19-11-87 | |
| EP-A- 0123827 | 07-11-84 | DE-A- 3307954 | 13-09-84 | |
| | | JP-A- 59168010 | 21-09-84 | |
| WO-A- 8701504 | 12-03-87 | EP-A- 0236367 | 16-09-87 | |
| | | JP-T- 63500804 | 24-03-88 | |
| | | CH-B- 666364 | 15-07-88 | |
| | | CH-B- 666976 | 31-08-88 | |

For more details about this annex, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/88.

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 厅内整理番号
C 08 G 73/00 NTB 8830-4 J
H 01 B 1/12 Z 7364-5 G

⑥発明者 フォルク, ハラルト 西ドイツ 2072 バルクテハイデ、イエンベカー シュトラーセ
51ア一

⑦発明者 ブレットナー, スザンネ 西ドイツ 2050 ハンブルク 80、アルテ ホルシュテンシュトラ
ーセ 22

平成 3.2.20 発行

手 続 補 正 書 (自発)

平成 2 年 6 月 20 日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 63 年特許願第 507575 号 (特表平 2-500918 号、平成 2 年 3 月 29 日発行公表特許公報) については特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

| Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|----------------------|------|-----------|
| C08L 101/00 | LSY | 6917-4J |
| C08F 38/02 | MPU | 8416-4J |
| C08G 61/12 | NLJ | 8215-4J |
| 73/00 | NTB | 8830-4J |
| H01B 1/12 | | Z-7244-5G |

1 事件の表示

昭和 63 年特許願第 507575 号
(昭和 63 年 8 月 2 日出願)

2 発明の名称

分散性固体としての固有導電性ポリマー及びその製法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ツイッパーリング ケスラー ウント コー
(ゲーエムペーハー ウント コー)

4 代理人

住所 〒105 東京都港区西新橋 1 丁目 12 番 8 号
西新橋中ビル 5 階 電話 (03)508-0285

氏名 (8081)弁理士 加藤 朝道

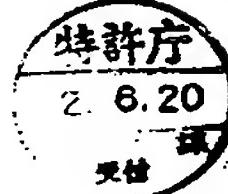
5 補正命令の日付 自発

6 補正の対象

明細書及び請求の範囲

7 補正の内容

別紙の通り



(補正の内容)

- I 発明の名称を「分散性固体としての固有導電性ポリマー及びその製法」と補正する。
- II 請求の範囲を別紙の通り補正する。
- III 明細書を次の通り補正する。
 - (1) 明細書第 27 頁第 20 行「DMSO (ジメチルスルオキサイド)」を「DMSO (ジメチルスルホキサイド)」と補正する。
 - (2) 明細書第 37 頁第 13 行「陽イオン化」を「陽子付加」と補正する。

以上

請求の範囲

- 1. BET 測定法による比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大で、平均粒径（重量基準）500 nm 未満の 1 次粒子の分散性固体の形で存在する固有導電性ポリマー粉体。
- 2. 請求項第 1 項記載のポリマー粉体であって、(ポリ)共役 π-電子系の有機ポリマーまたはその誘導体を含むポリマー粉体。
- 3. 請求項第 2 項記載のポリマー粉体であって、ポリマーはポリジアセチレン、ポリアセチレン、ポリビロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリヘテロアリレンビレン（この場合、ヘテロアリレン基がチオフェン、ビロールである）、ポリ-α-フェニレン、ポリフェニレン-サルファイド、ポリベリナフタレン（PPN），ポリフタロシアニンからなる群から選択されるものであるポリマー粉体。
- 4. ポリマーはその乾燥状態において少なくとも 90% の純度を有することを特徴とする請求項第 1

平成 3.2.20 発行

～3項のいずれかに記載のポリマー粉体。

5. 导電性ポリマーは酸化または陽子付加により可逆的にドーピングされる形で存在することを特徴とする請求項第1～4項のいずれかに記載のポリマー粉体。

6. ポリマーは重合度が1000より大きな対イオンを含まないことを特徴とする請求項第1～5項のいずれかに記載のポリマー粉体。

7. 請求項第1～6項のいずれかに記載の固有導電性ポリマー粉体のためのポリマーの製造方法であって、重合反応が溶媒中で行われ、この際該当するモノマーが溶液またはコロイド分散液中に存在し、しかも生成するポリマーは不溶性であり、反応混合物の温度は反応開始温度よりも5℃より高くならないように冷却により調節することを特徴とする製造方法。

8. 該反応温度は反応開始温度よりも2℃より高くならないことを特徴とする請求項第7項記載の製造方法。

9. 重合は5℃以下の温度で行われることを特徴

とする請求項第7又は8項に記載の製造方法。

10. 溶液または分散液中のモノマー濃度が常に20重量%を超えないようにして重合が行われることを特徴とする請求項第7～9項のいずれかに記載の製造方法。

11. 重合が不活性ガス雰囲気下で行われることを特徴とする請求項第7～10項のいずれかに記載の製造方法。

12. 反応混合物の電気化学的電位が730mVより低く維持されることを特徴とする請求項第7～11項のいずれかに記載の製造方法。

13. 乳化剤および分散剤の一種以上がモノマー分散液作成のため添加されることを特徴とする請求項第7～12項のいずれかに記載の製造方法。

14. モノマーの溶液または分散液の粘度が重合反応開始前に0.9 cPa secより大であることを特徴とする請求項第7～13項のいずれかに記載の製造方法。

15. モノマーの溶液または分散液の粘度の調節は、反応媒体に可溶でかつ粘度を増大させる有機

- 3 -

- 4 -

物質を添加して行なうことを特徴とする請求項第14項記載の製造方法。

16. 反応媒体の粘度はその温度を充分低い値に調節することにより制御されることを特徴とする請求項第14又は15項に記載の製造方法。

17. 重合反応終了後ポリマー懸濁液または分散液が100℃より高い温度まで加熱され、この後処理は必要な場合は密閉容器中加圧下に行なわれることを特徴とする請求項第7～16項のいずれかに記載の製造方法。

18. 請求項第7～16項のいずれかに記載の製造方法であって、ポリマー粉体は酸化若しくは還元によるか、又は酸若しくはアルカリの処理により導電性又は非導電性酸化ないしは陽子付加状態の間で可逆的に変換可能であって、この場合、表面積と第1次粒子の粒径が著しく変化しないことを特徴とする製造方法。

19. 請求項第1～6項のいずれかに記載のポリマー粉体を空気を除去して高温下でプレスすることを特徴とする導電性成形体の製造方法。

20. 粉体または予備成形体を静水圧加圧することを特徴とする請求項第19項記載の製造方法。

21. 請求項第1～6項のいずれかに記載の固有導電性ポリマー粉体を非導電性マトリックスポリマーおよびマトリックスポリマーを重合により生成させる、重合可能なモノマーおよびプレポリマーの一種以上と混合することを特徴とする導電性ポリマーブレンドの製造方法。

22. 热可塑成形性マトリックスポリマーが混合されることを特徴とする請求項第21項記載の製造方法。

23. 固有導電性ポリマー粉体と重合可能なモノマーおよびプレポリマーの一種以上との混合物を重合して直接所望の成形体に変換することを特徴とする請求項第21項記載の製造方法。

24. 热可塑性マトリックスポリマーを使用しないことを特徴とする請求項第23項記載の製造方法。

25. 固有導電性ポリマーと重合可能なモノマーおよびプレポリマーの一種以上との混合物がラッカー（溶剤を含んでもよい）の形で存在している

- 5 -

- 6 -

平成 3. 2. 20 発行

ことを特徴とする請求項第23又は24項に記載の製造方法。

- 7 -